

**TREATMENT OF DYE-CONTAINING WASTE WATER**

**Patent number:** JP9253669  
**Publication date:** 1997-09-30  
**Inventor:** MAESAKI MASAHIKO; NAKAJIMA MINORU;  
HASEGAWA HIDEO  
**Applicant:** TEIJIN LTD  
**Classification:**  
- **international:** C02F1/74; B01J23/46; C02F1/00; C02F1/58  
- **european:**  
**Application number:** JP19960068138 19960325  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP9253669**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decolor waste water and to remove a COD component in waste water by subjecting dye-containing waste water to oxidative decomposition treatment in the presence of a solid catalyst under pressure holding waste water to a liquid phase by oxygen-containing gas.

**SOLUTION:** For example, oxygen-containing gas is introduced into dye-containing waste water discharged from a pulp factory in the presence of a solid catalyst. The catalyst is usually a metal supported type and a solid catalyst obtained by supporting at least one kind of a metal selected from a group consisting of ruthenium, platinum and the like on inorg. oxide or activated carbon is used. As the shape of the catalyst, a powdery type or the like is used but there is no special limit. Reaction temp. is desirably 150-250 deg.C. When reaction temp. is 150 deg.C or lower, catalytic activity is not sufficiently developed and decoloration becomes insufficient. Reaction pressure is 10-90kg/cm<sup>2</sup> G and especially desirably 15-70kg/cm<sup>2</sup> G. As oxygen-containing gas used in wet decomposition, air or pure oxygen is used but it is desirable to use air from an aspect of economical efficiency. A use amt. of oxygen-containing gas is appropriately selected corresponding to the concn. of waste water.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-253669

(13) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 1/74	1 0 1		C 0 2 F 1/74	1 0 1
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
C 0 2 F 1/00	Z A B		C 0 2 F 1/00	Z A B F
1/58	C C R		1/58	C C R D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平8-68138	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成8年(1996)3月25日	(72) 発明者	前崎 雅彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内
		(72) 発明者	中島 実 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内
		(72) 発明者	長谷川 英雄 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山事業所内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 染料含有廃水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 染料が含まれている工業廃水を処理し、脱色及びCOD成分の除去を行うこと。

【解決手段】 固体触媒 (Ru、Pd、Rh及びPtの群より選ばれた少くとも1種) の存在下に、酸性染料、塩基性染料、直接染料、硫化染料又は分散染料が含まれている廃水を、該廃水が液相を保つ圧力下で酸素含有ガスにより湿式酸化処理を施すもの。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体触媒存在下染料含有廃水を廃水が液相を保持する圧力で酸素含有ガスにより酸化分解処理する染料含有廃水の処理方法。

【請求項 2】 固体触媒がルテニウム、パラジウム、ロジウム及び白金からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を無機酸化物または活性炭に担持した触媒である請求項 1に記載の染料含有廃水の処理方法。

【請求項 3】 染料が酸性染料、カチオン染料、直接染料、硫化染料及び分散染料からなる群から選ばれた少なくとも1種の染料である請求項 1に記載の染料含有廃水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は染料含有廃水の処理方法に関する。更に詳しくは固体触媒存在下で染料含有廃水を湿式酸化処理する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその解決すべき課題】 従来から行われている染料含有廃水の処理方法としてオゾン酸化処理法、活性炭吸着法及び凝集沈殿法が知られている。

【0003】 オゾン酸化処理法は空気を原料した場合、消費電力が大きく経済性に問題がある。また、オゾン酸化によって処理された廃水は、切断された着色成分の其二重結合が再結合反応を起こして色戻り現象を生ずる。

【0004】 活性炭吸着処理は廃水に対して多量の活性炭が必要であり、活性炭の交換・再生が必要のため、維持費が高い。また、大きな設置面積が必要であり、建設費も高くなる。

【0005】 凝集沈殿処理は、凝集沈殿剤で染料を沈殿処理により発生する汚泥の処理が必要であり、処理コストが膨らむ。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは染料含有廃水の処理方法について鋭意検討を重ねた結果、固体触媒存在下で、染料含有廃水に酸素含有ガスを導入することにより、廃水の脱色及びCOD成分の除去が可能であることを見出し、本発明に至ったものである。

【0007】

【作用】 本発明は主にパルプ工場、製紙工場、染料工場、染料製造工場から排出される廃水に適用できる。

【0008】 本発明で処理できる染料は酸性染料、分散染料、直接染料、カチオン染料、建染染料、硫化染料が挙げられる。

【0009】 酸性染料は例えば、acid red 6, acid black 60, acid blue 112, acid yellow 11, acid red 87, acid violet 7, acid violet 15, acid blue 9, acid green 19, acid black 1, acid black 2, acid black 48 が挙げられる。

【0010】 分散染料は例えば、disperse blue 56, disperse blue 165, disperse red 356, disperse yellow 3, disperse orange 3, disperse red 1, disperse red 11, disperse red 15, disperse violet 1, disperse blue 1, disperse blue 3, disperse blue 4, disperse green 1, disperse black 1 が挙げられる。

【0011】 直接染料は例えば、direct red 79, direct black 19, direct yellow 4, direct yellow 8, direct red 2, direct red 81, direct violet 9, direct blue 8, direct blue 86, direct green 24 が挙げられる。

【0012】 カチオン染料は例えば、basic red 29, basic blue 47, basic yellow 1, basic yellow 2, basic orange 2, basic red 1, basic violet 1, basic violet 3, basic violet 10, basic blue 1, basic blue 9, basic green 4 が挙げられる。

【0013】 硫化染料は例えば、sulphur red 6, sulphur blue 7, sulphur black 6, sulphur blue 12, sulphur green 2, sulphur green 3, sulphur green 6, sulphur black 1, sulphur brown 63, sulphur red 3, sulphur red 4, sulphur brown 12, sulphur blue 1, sulphur blue 7 が挙げられる。

【0014】 本方法では建染染料などのアルカリを含有する染料廃水を分解するのは困難である。従って、本発明で処理する廃水は建染染料を含有しない廃水が望ましい。

【0015】 染料濃度は特に限定されるものではないが、廃水に対して0.01～5重量%が望ましい。

【0016】 触媒は通常、金属担持型のものが用いられ、具体的にはルテニウム、パラジウム、ロジウム及び白金よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を無機酸化物あるいは活性炭に担持した固体触媒が用いられる。貴金属の担持量は触媒量全体に対して1～5重量%が望ましい。

【0017】 触媒の形状としては粉末型、粒型、ペレット型が用いることができ、特に形状は限定されない。

【0018】 反応温度は150～250℃が望ましい。150℃以下の低温では触媒活性は十分発揮されず、脱色は不十分となる。殆どの染料の場合は250℃以下の温度で脱色、COD除去がほぼ完全に行われるため、250℃以上の反応温度が必要になることは少ない。

【0019】 反応圧力は10～90 k $\epsilon$ /cm<sup>2</sup>G、特に15～70 k $\epsilon$ /cm<sup>2</sup>Gが望ましい。廃水は液相を保持する必要がある。反応温度が決まれば圧力の下限は決定される。15 k $\epsilon$ /cm<sup>2</sup>G以下では染料の酸化分解に要する酸素分圧が不足するため、脱色及びCOD除去が十分に行われない。

【0020】 湿式分解で使用する酸素含有ガスは空気、純酸素、酸素富化空気のいずれを用いることもできる。

が、経済性を考慮すれば、空気を用いるのが望ましい。  
オゾン酸化で使用する高価なオゾンを使用する必要は無い。

【0021】酸素含有ガスの使用量は廃水濃度によって適宜選択する必要がある。この場合、使用量は染料を完全に水、炭酸ガス、窒素ガスに分解するのに必要な酸素量の0.5～5倍、より好ましくは1～2倍である。0.5倍以下では必要酸素量に対して不足であり、5倍以上では未使用酸素が過剰に残留する結果となる。

【0022】本発明は回分式、連続式のいずれの方式を用いることもできる。

【0023】

【実施例】次に実施例を掲げて本発明を具体的に説明する。

【0024】【実施例1】攪拌機を備えた内容積500mLのチタン・ライニング製オートクレーブに、disperse blue 56 2000ppmを含有するTOC23,240ppmの廃水100g、及び外径1mmのチタニア球上に2重量%

のルテニウムを担持させた触媒12.5gを封入して200℃に昇温した。このとき、オートクレーブ内圧は15kg/cm<sup>2</sup>Gとなった。続いて、オートクレーブ内圧が41kg/cm<sup>2</sup>Gに到達するまで空気を導入して攪拌速度1000rpmで攪拌しながら200℃で1時間反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却したのち、処理水を取り出し、TOC分析、吸光度分析により染料分解率を定量化した。吸光度は染料含有廃水の最大吸光度を測定し、処理前後における減少率を染料分解率とした。結果は表1に記載した通りであった。

【0025】【実施例2～11】実施例1において染料の種類を変更し、反応温度を170℃、反応圧力を33kg/cm<sup>2</sup>Gとした以外は実施例1と同じ方法で染料含有廃水の処理テストを行った。結果は表1に記載した通りであった。

【0026】

【表1】

		染料	処理水色調	吸光度分解率	TOC分解率
				(%)	(%)
実施例1	分散染料	disperse blue 56	無色透明	99.9	99.4
実施例2		disperse blue 166	無色透明	100	90.0
実施例3		disperse red 366	無色透明	100	86.3
実施例4	酸性染料	acid blue 112	無色透明	100	80.9
実施例5		acid black 40	無色透明	100	98.2
実施例6	反応染料	basin blue 47	無色透明	100	90.2
実施例7		direct black 19	無色透明	99.9	97.6
実施例8	縮合染料	direct red 79	無色透明	100	98.8
実施例9		sulphur red 5	無色透明	99.7	96.9
実施例10		sulphur blue 7	無色透明	100	93.9
実施例11		sulphur black 1	無色透明	99.9	99.3

【0027】

【発明の効果】以上で述べた本発明の方法によれば、染料含有廃水を効率的に脱色、COD成分の除去を行うことができる。